

PCT/JP03/17071

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

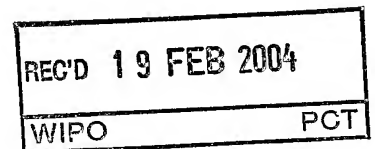
26.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 2 月 2 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 8 1 5 8 7
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 8 1 5 8 7]



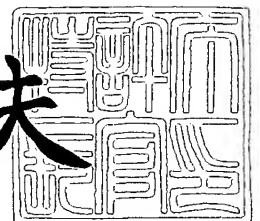
出 願 人
Applicant(s): 日東紡績株式会社
ナガセケムテックス株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 2 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 P1627

【提出日】 平成14年12月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 5/04

【発明者】

 【住所又は居所】 福島県郡山市名倉 3 2 - 1 レジデンス名倉 2 0 8 号

 【氏名】 平山 紀夫

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県龍野市龍野町中井 2 3 6 番地 ナガセケムテックス株式会社 播磨第 2 工場内

 【氏名】 西田 祐文

【特許出願人】

 【識別番号】 000003975

 【氏名又は名称】 日東紡績株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 000214250

 【氏名又は名称】 ナガセケムテックス株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100088155

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】

 【識別番号】 100092657

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【選任した代理人】

【識別番号】 100108213

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 豊隆

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014708

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 繊維強化された熱可塑性プラスチックの製造方法及び繊維強化された熱可塑性プラスチック

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繊維強化された熱可塑性プラスチックの製造方法であって、未硬化の熱硬化性樹脂と強化繊維とを混合して、混合体を得る混合工程と、前記混合体中で前記熱硬化性樹脂の重合反応を生じさせて、前記熱硬化性樹脂が高分子量化してなる熱可塑性プラスチックを形成させる反応工程と、を含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】 前記強化繊維は、強化繊維編組物であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 前記強化繊維は、ガラス繊維であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】 前記反応工程で得られる前記熱可塑性プラスチックは、貯蔵弾性率（Pa）が 300 K における貯蔵弾性率（Pa）の $1/10$ になる軟化温度を 310～450 K の間に有しており、前記軟化温度以上の温度では貯蔵弾性率（Pa）が 300 K における貯蔵弾性率（Pa）の $1/100$ 以下になる熱可塑性プラスチックであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】 前記反応工程で得られる前記熱可塑性プラスチックは、450 K 以下の温度（K） T_1 及び T_2 （但し $T_1 < T_2$ ）における貯蔵弾性率（Pa）をそれぞれ E_1 及び E_2 としたときの $(E_1 - E_2) / (T_2 - T_1)$ の値が、 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{10}$ （Pa/K）の熱可塑性プラスチックであることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】 前記未硬化の熱硬化性樹脂は、第 1 の反応性化合物及び第 2 の反応性化合物からなっており、前記重合反応は、前記第 1 の反応性化合物と前記第 2 の反応性化合物との重付加反応又は重縮合反応であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】 前記第 1 の反応性化合物がエポキシ基を 2 つ有する 2 官能化

合物であり、前記第 2 の反応性化合物が、フェノール性水酸基、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、イソシアネート基及びシアネートエステル基からなる群より選ばれる官能基を 2 つ有する 2 官能化合物であり、前記重合反応は重付加反応であることを特徴とする請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】 前記第 1 の反応性化合物がイソシアネート基を 2 つ有する 2 官能化合物であり、前記第 2 の反応性化合物が、水酸基、アミノ基及びメルカプト基からなる群より選ばれる官能基を 2 つ有する 2 官能化合物であり、前記重合反応は重付加反応であることを特徴とする請求項 6 記載の方法。

【請求項 9】 前記第 1 の反応性化合物がオキサゾリン基を 2 つ有する 2 官能化合物であり、前記第 2 の反応性化合物が、カルボキシル基を 2 つ有する 2 官能化合物であり、前記重合反応は重付加反応であることを特徴とする請求項 6 記載の方法。

【請求項 10】 前記第 1 の反応性化合物がテトラカルボン酸二無水物であり、前記第 2 の反応性化合物が、水酸基及び第二級アミノ基からなる群より選ばれる官能基を 2 つ有する 2 官能化合物であり、前記重合反応は重付加反応であることを特徴とする請求項 6 記載の方法。

【請求項 11】 前記第 1 の反応性化合物が（メタ）アクリロイル基を 2 つ有する 2 官能化合物であり、前記第 2 の反応性化合物が、アミノ基及びメルカプト基からなる群より選ばれる官能基を 2 つ有する 2 官能化合物であり、前記重合反応は重付加反応であることを特徴とする請求項 6 記載の方法。

【請求項 12】 前記第 1 の反応性化合物がアリル基を 2 つ有する 2 官能化合物であり、前記第 2 の反応性化合物が、メルカプト基を 2 つ有する 2 官能化合物であり、前記重合反応は重付加反応であることを特徴とする請求項 6 記載の方法。

【請求項 13】 前記第 1 の反応性化合物が水素原子を 2 つ有するオルガノポリシロキサンであり、前記第 2 の反応性化合物が、ビニル基を 2 つ有するオルガノポリシロキサンであり、前記重合反応は重付加反応であることを特徴とする請求項 6 記載の方法。

【請求項 14】 前記第 1 の反応性化合物がカルボキシル基を 2 つ有する 2

官能化合物であり、前記第2の反応性化合物が、第一級アミノ基を2つ有する2官能化合物であり、前記重合反応は重縮合反応であることを特徴とする請求項6記載の方法。

【請求項15】 前記第1の反応性化合物がテトラカルボン酸二無水物であり、前記第2の反応性化合物がイソシアネート基を2つ有する2官能化合物であり、前記重合反応は重縮合反応であることを特徴とする請求項6記載の方法。

【請求項16】 前記第1の反応性化合物が水酸基を2つ有する2官能化合物であり、前記第2の反応性化合物が、カルボキシル基、エステル基及びハロホルミル基からなる群より選ばれる基を2つ有する2官能化合物であり、前記重合反応は重縮合反応であることを特徴とする請求項6記載の方法。

【請求項17】 請求項1～16のいずれか一項に記載の方法により製造されたことを特徴とする繊維強化された熱可塑性プラスチック。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、繊維強化された熱可塑性プラスチックの製造方法及びかかる方法により得られる繊維強化された熱可塑性プラスチックに関する。

【0002】

【従来の技術】

繊維強化熱可塑性プラスチック（FRTP）は、熱可塑性樹脂を強化繊維で補強して強度を向上させた樹脂であり、熱硬化性樹脂を強化繊維で補強した繊維強化熱硬化性プラスチック（FRP）では困難な、リサイクルが可能となること等から、近年種々の用途に用いられている。このようなFRTPは、一般に熱可塑性樹脂と強化繊維を混練する方法により製造される（例えば、下記非特許文献1参照）。

【0003】

【非特許文献1】

日本複合材料学会編「複合材料ハンドブック」日刊工業新聞社、1989年11月20日、P. 554－567

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来技術においては、混練により得られたFRTPは高分子量の熱可塑性樹脂をバインダーポリマーとして含有するため、それを用いて成形物を作製する場合に高粘度であるため流動性が低く、材料を大きく流動させる必要のある大型の成形品や複雑な形状の成形物を作製できない問題があった。流動性の向上を目的として成形時の加熱温度を上げることは可能であるが、この場合は、高温で長時間保持されることにより熱可塑性樹脂が分解又は劣化する不都合があった。また、熱可塑性樹脂が高分子量であることにより、強化繊維と混練してFRTPを製造する場合に強化繊維に熱可塑性樹脂が十分に含浸されず、強化繊維を傷めたり、熱可塑性樹脂と強化繊維との界面にボイドが生じる等の問題もあった。

【0005】

そこで、本発明の目的は、微細或いは複雑な形状の成形物を含む種々の形状の成形物の製造に適用可能であり、強化繊維を傷めることがなく、熱可塑性プラスチックと強化繊維との界面におけるボイドの発生を十分なレベルまで抑制することが可能な、繊維強化された熱可塑性プラスチックの製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は、繊維強化された熱可塑性プラスチックの製造方法であって、未硬化の熱硬化性樹脂と強化繊維とを混合して、混合体を得る混合工程と、前記混合体中で前記熱硬化性樹脂の重合反応を生じさせて、前記熱硬化性樹脂が高分子量化してなる熱可塑性プラスチックを形成させる反応工程と、を含むことを特徴とする方法を提供する。

【0007】

上記本発明の製造方法は、混合工程で得られる混合体を所望の形状の金型に注入したり、粘度調製したものをスプレーレイアップ法やハンドレイアップ法等で積層したりした後に、全体を加熱等することにより重合反応を生じさせて繊維強

化熱可塑性プラスチックを形成させることができることから、大型の成形品や複雑な形状の成形物を始めとして、種々の形状の成形物を容易且つ欠陥なく製造することが可能になる。また、未硬化の熱硬化性樹脂が高分子量化する前に強化繊維を添加していることから、強化繊維が未硬化の熱硬化性樹脂で十分に濡れた状態で重合反応が進行する。したがって、得られた繊維強化された熱可塑性プラスチックは、強化繊維の傷みもなく、熱可塑性プラスチックと強化繊維との界面におけるボイドの発生を十分なレベルまで抑制することが可能になる。

【0 0 0 8】

【発明の実施の形態】

以下、本発明にかかる繊維強化された熱可塑性プラスチックの製造方法及びその製造方法により得られる繊維強化された熱可塑性プラスチックについて、好適な実施形態を説明する。

【0 0 0 9】

本発明の方法において用いられる未硬化の熱硬化性樹脂は、第 1 の反応性化合物及び第 2 の反応性化合物からなっており、重合反応は、第 1 の反応性化合物と第 2 の反応性化合物との重付加反応又は重縮合反応であることが好ましい。なお、反応性化合物並びに重合反応は、以下のタイプ 1 ～タイプ 1 0 に分類することができる。

【0 0 1 0】

(タイプ 1)

タイプ 1 は、第 1 の反応性化合物がエポキシ基を 2 つ有する 2 官能化合物であり、第 2 の反応性化合物が、フェノール性水酸基、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、イソシアネート基及びシアネートエステル基からなる群より選ばれる官能基を 2 つ有する 2 官能化合物であり、重合反応が重付加反応であるタイプである。

【0 0 1 1】

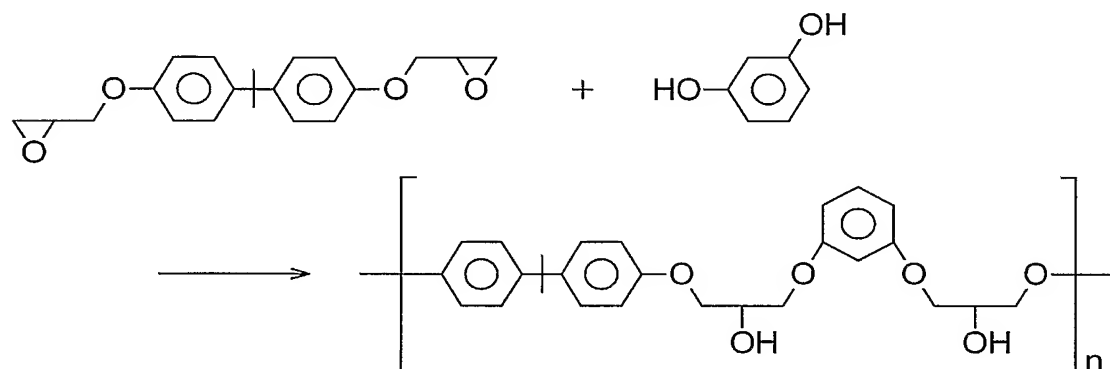
タイプ 1 として好適なものは、以下のタイプ 1 a ～タイプ 1 f が挙げられる。

【0 0 1 2】

(タイプ 1 a)

タイプ 1 a は、第 1 の反応性化合物が、1 分子中にエポキシ基を 2 つ有する 2 官能化合物であり、第 2 の反応性化合物が、1 分子中にフェノール性水酸基を 2 つ有する 2 官能化合物であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で、以下に例示したような重付加反応が生じ、繊維強化された熱可塑性プラスチックが得られる。

【化 1】



【0013】

1 分子中にエポキシ基を 2 つ有する 2 官能化合物としては、たとえばカテコールジグリシジルエーテル、レゾルシングリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル等のベンゼン環を 1 個有する一核体芳香族ジエポキシ化合物類、ジメチロールシクロヘキサンジグリシジルエーテル、Celloxide 2021P（商品名、ダイセル化学工業（株）製）、リモネンジオキシド等の脂環式ジエポキシ化合物類、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタンジグリシジルエーテル、ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタンジグリシジルエーテル、ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジグリシジルエーテル等のビスフェノール型エポキシ化合物類及びこれらが部分縮合したオリゴマー混合物（ビスフェノール型エポキシ樹脂類）、テトラメチルビス（4-ヒドロキシフェニル）メタンジグリシジルエーテル、テトラメチルビス（4-ヒドロキシフェニル）エーテルグリシジルエーテル等が挙げられる。ビフェニル型又はテトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂類、ビスフェノールフルオレン型又はビスクレゾールフルオレン型エポキシ樹脂、ヒドロキノン又はジ-tert-ブチルヒドロキノン型エポキシ樹脂等の、単独では

結晶性を示すエポキシ樹脂も、結晶性がでない程度に希釈して使用することができる。

【0014】

再溶融する温度を低下させるために、当該化合物の一部を、たとえば *p*-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*s*-e-ブチルフェニルグリシジルエーテル等のベンゼン環を1個有する一核体芳香族モノエポキシ化合物類等の1官能エポキシ化合物に、好ましくは5～30重量%の範囲で置換してもよい。

【0015】

1分子中にフェノール性水酸基を2つ有する2官能化合物としては、たとえばカテコール等のベンゼン環1個を有する一核体芳香族ジヒドロキシ化合物類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(ビスフェノールAD)等のビスフェノール類、ジヒドロキシナフタレン等の縮合環を有する化合物、ジアリルレゾルシン、ジアリルビスフェノールA、トリアリルジヒドロキシビフェニル等のアリル基を導入した2官能フェノール化合物等が挙げられる。ヒドロキノン等の結晶性化合物は、結晶性が表れない程度に希釈して使用することができる。

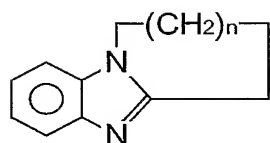
【0016】

接着力強化のために、当該化合物成分の一部を、たとえばピロガロール、フロログルシノール、3核体フェノールノボラック、カテコールのホルムアルデヒド縮合物等3官能以上のフェノール化合物に、好ましくは1～20重量%の範囲で置換してもよい。

【0017】

本発明のタイプ1、特に1a又は後記する1cにおいて使用できる重合触媒としては、リン系触媒の他、1,2-アルキレンベンズイミダゾール(TBZ)：

【化2】

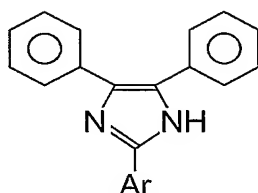


(式中、 n は2～6、好ましくは3～4の整数)

【0018】

及び2-アリール4,5-ジフェニルイミダゾール(NPZ)：

【化3】



(式中、 Ar はアリール基、好ましくはフェニル基、トリル基、キシリル基を示す)が挙げられる。これらは、1種または2種以上を組み合わせ用いられる。リン系触媒は、再流動性を向上できるので好適である。

【0019】

上記リン系触媒としては、3個の有機基を有する有機リン系化合物が挙げられ、その具体例としては、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、トリ-*o*-トリルホスフィン、トリ-*m*-トリルホスフィン、トリ-*p*-トリルホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン-トリフェニルボロン錯体、テトラフェニルホスホニウム-テトラフェニルボレート等が挙げられる。これらのなかでは、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、トリ-*p*-トリルホスフィン、トリフェニルホスフィン-トリフェニルボロン錯体が好ましい。

【0020】

重合触媒の使用量は、通常は、第1の反応性化合物100重量部に対して、0.1～1重量部、さらには0.1～0.8重量部、特には0.2～0.6重量部

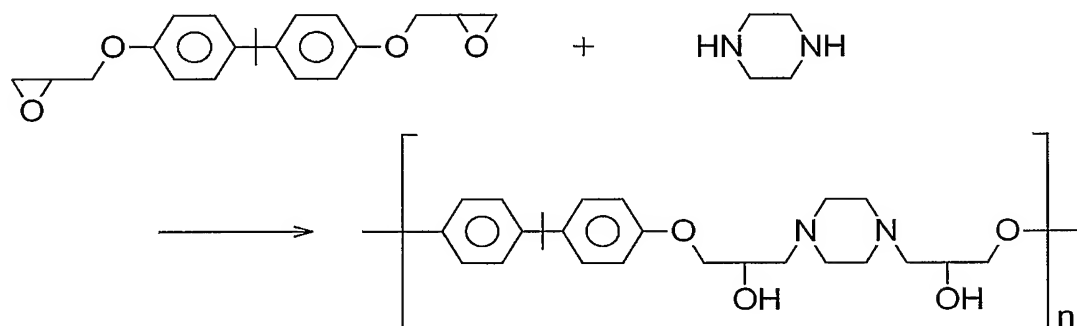
であるのが、接着・接合強度、再溶融性等から好ましい。

【0021】

(タイプ 1 b)

タイプ 1 b は、第 1 の反応性化合物が、1 分子中にエポキシ基を 2 つ有する 2 官能化合物であり、第 2 の反応性化合物が、1 分子中にアミノ基を 2 つ有するの 2 官能化合物であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で、以下に例示したような重付加反応が生じ、熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックが得られる。

【化 4】

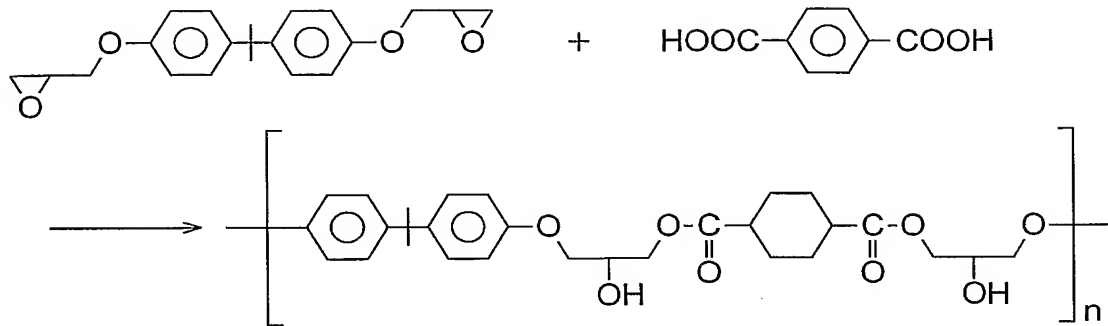


【0022】

(タイプ 1 c)

タイプ 1 c は、第 1 の反応性化合物が、1 分子中にエポキシ基を 2 つ有する 2 官能化合物であり、第 2 の反応性化合物が、1 分子中にカルボキシル基を 2 つ有する 2 官能化合物であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で、以下に例示したような重付加反応が生じ、熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックが得られる。

【化5】

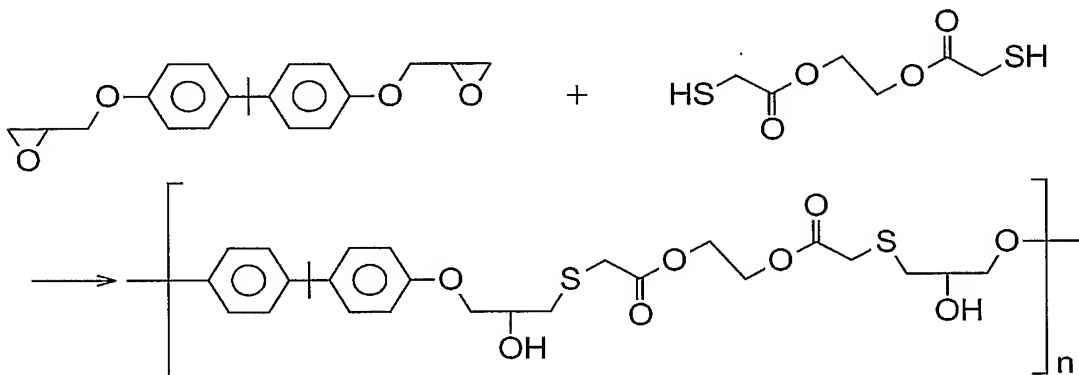


【0023】

(タイプ1 d)

タイプ1 dは、第1の反応性化合物が、1分子中にエポキシ基を2つ有する2官能化合物であり、第2の反応性化合物が、1分子中にメルカプト基を2つ有する2官能化合物であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で、以下に例示したような重付加反応が生じ、熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックが得られる。

【化6】



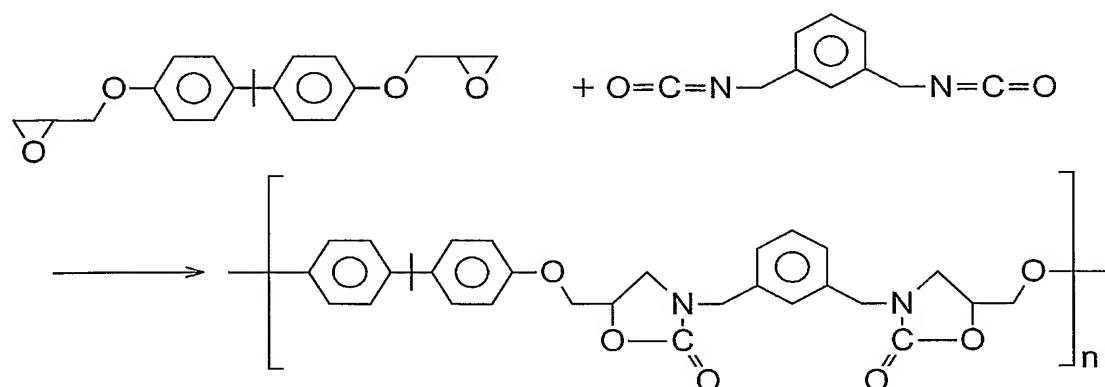
【0024】

(タイプ1 e)

タイプ1 eは、第1の反応性化合物が、1分子中にエポキシ基を2つ有する2官能化合物であり、第2の反応性化合物が、1分子中にイソシアネート基を2つ有する2官能化合物であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で

、以下に例示したような重付加反応が生じ、熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックが得られる。

【化7】

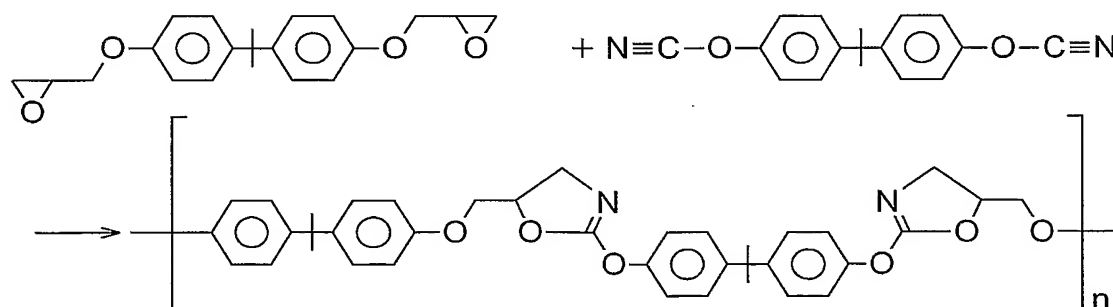


【0025】

(タイプ1f)

タイプ1fは、第1の反応性化合物が、1分子中にエポキシ基を2つ有する2官能化合物であり、第2の反応性化合物が、1分子中にシアネートエステル基を2つ有する2官能化合物であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で、以下に例示したような重付加反応が生じ、熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックが得られる。

【化8】



【0026】

(タイプ2)

タイプ2は、第1の反応性化合物がイソシアネート基を2つ有する2官能化合物

物であり、第2の反応性化合物が、水酸基、アミノ基及びメルカプト基からなる群より選ばれる官能基を2つ有する2官能化合物であり、重合反応が重付加反応であるタイプである。

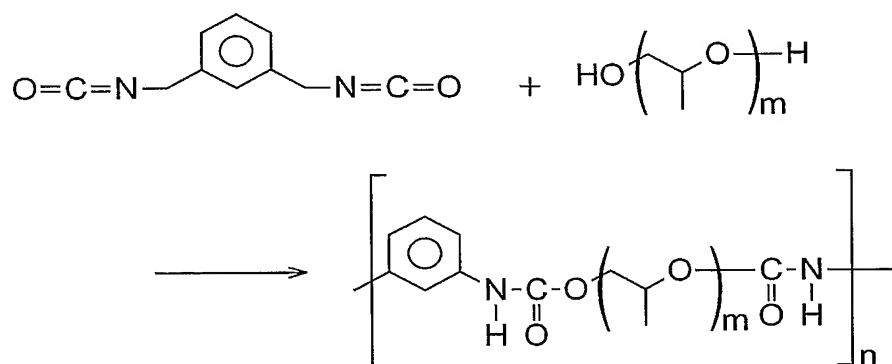
【0027】

タイプ2として好適なものは、以下のタイプ2a～タイプ2dが挙げられる。

(タイプ2a)

タイプ2aは、第1の反応性化合物が、1分子中にイソシアネート基を2つ有する2官能化合物であり、第2の反応性化合物が、アルコール性水酸基を2つ有する2官能化合物であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で、以下に例示したような重付加反応が生じ、熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックが得られる。

【化9】

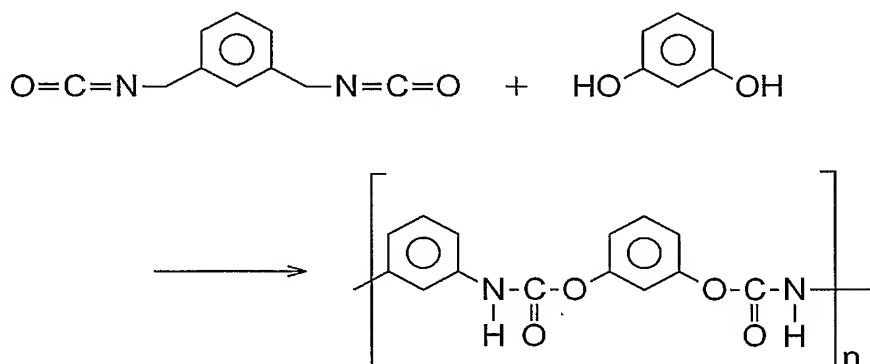


【0028】

(タイプ2b)

タイプ2bは、第1の反応性化合物が、1分子中にイソシアネート基を2つ有する2官能化合物であり、第2の反応性化合物が、1分子中にフェノール性水酸基を2つ有する2官能化合物であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で、以下に例示したような重付加反応が生じ、熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックが得られる。

【化10】

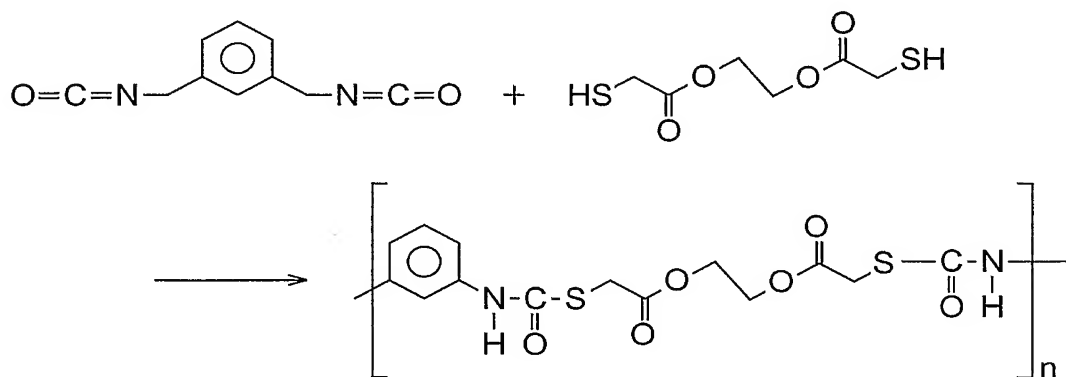


【0029】

(タイプ2c)

タイプ2cは、第1の反応性化合物が、1分子中にイソシアネート基を2つ有する2官能化合物であり、第2の反応性化合物が、1分子中にメルカプト基を2つ有する2官能化合物であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で、以下に例示したような重付加反応が生じ、熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックが得られる。

【化11】



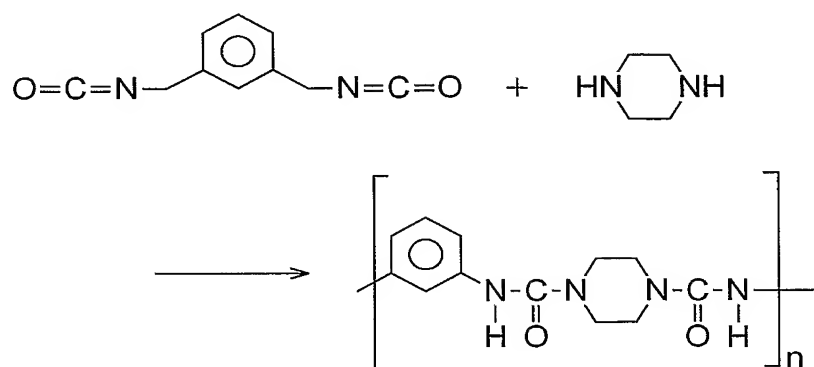
【0030】

(タイプ2d)

タイプ2dは、第1の反応性化合物が、1分子中にイソシアネート基を2つ有する2官能化合物であり、第2の反応性化合物が、1分子中にアミノ基を2つ有

する 2 官能化合物であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で、以下に例示したような重付加反応が生じ、熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックが得られる。

【化 1 2】

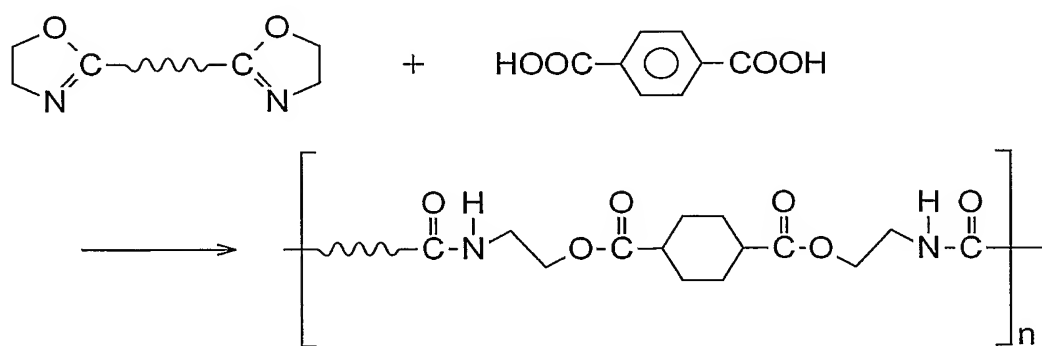


【0031】

(タイプ 3)

タイプ 3 は、第 1 の反応性化合物がオキサゾリン基を 2 つ有する 2 官能化合物であり、第 2 の反応性化合物が、カルボキシル基を 2 つ有する 2 官能化合物であり、重合反応が重付加反応であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で、以下に例示したような重付加反応が生じ、熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックが得られる。

【化 1 3】



【0032】

(タイプ 4)

タイプ 4 は、第 1 の反応性化合物がテトラカルボン酸二無水物であり、第 2 の反応性化合物が、水酸基及び第二級アミノ基からなる群より選ばれる官能基を 2 つ有する 2 官能化合物であり、重合反応が重付加反応であるタイプである。

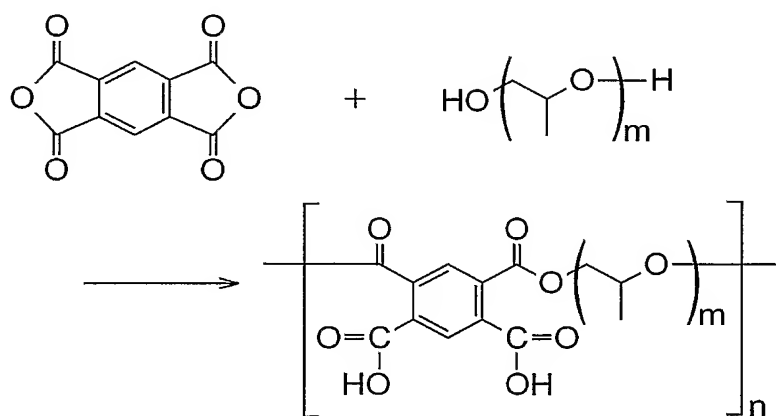
【0033】

タイプ 4 として好適なものは、以下のタイプ 4 a ～タイプ 4 b が挙げられる。

(タイプ 4 a)

タイプ 4 a は、第 1 の反応性化合物が、テトラカルボン酸二無水物であり、第 2 の反応性化合物が、1 分子中にアルコール性水酸基を 2 つ有する 2 官能化合物であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で、以下に例示したような重付加反応が生じ、熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックが得られる。

【化 1 4】

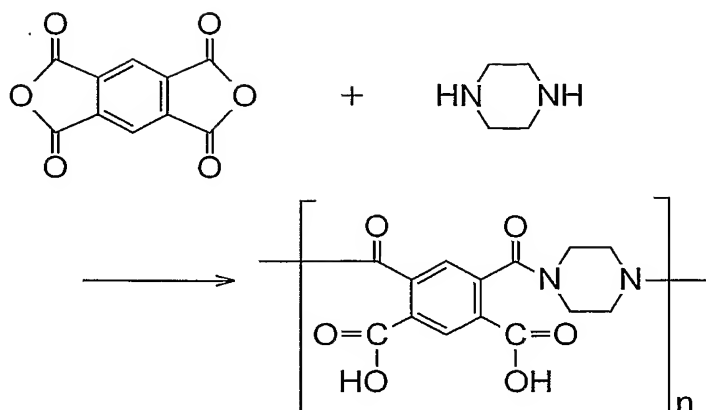


【0034】

(タイプ 4 b)

タイプ 4 b は、第 1 の反応性化合物が、テトラカルボン酸二無水物であり、第 2 の反応性化合物が、1 分子中に第二級アミノ基を 2 つ有する 2 官能化合物であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で、以下に例示したような重付加反応が生じ、熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックが得られる。

【化15】



【0035】

(タイプ5)

タイプ5は、第1の反応性化合物が(メタ)アクリロイル基を2つ有する2官能化合物であり、第2の反応性化合物が、アミノ基及びメルカプト基からなる群より選ばれる官能基を2つ有する2官能化合物であり、重合反応が重付加反応であるタイプである。

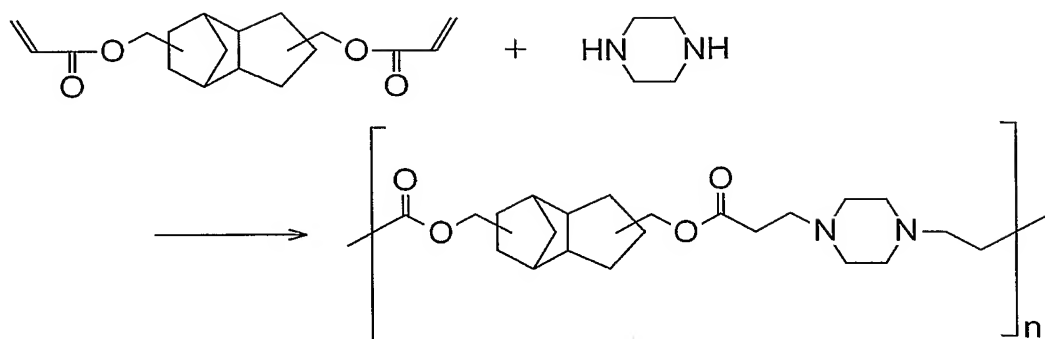
【0036】

タイプ5として好適なものは、以下のタイプ5a～タイプ5bが挙げられる。

(タイプ5a)

タイプ5aは、第1の反応性化合物が、1分子中に(メタ)アクリロイル基を2つ有する2官能化合物であり、第2の反応性化合物が、1分子中にアミノ基を2つ有する2官能化合物であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で、以下に例示したような重付加反応が生じ、熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックが得られる。

【化16】

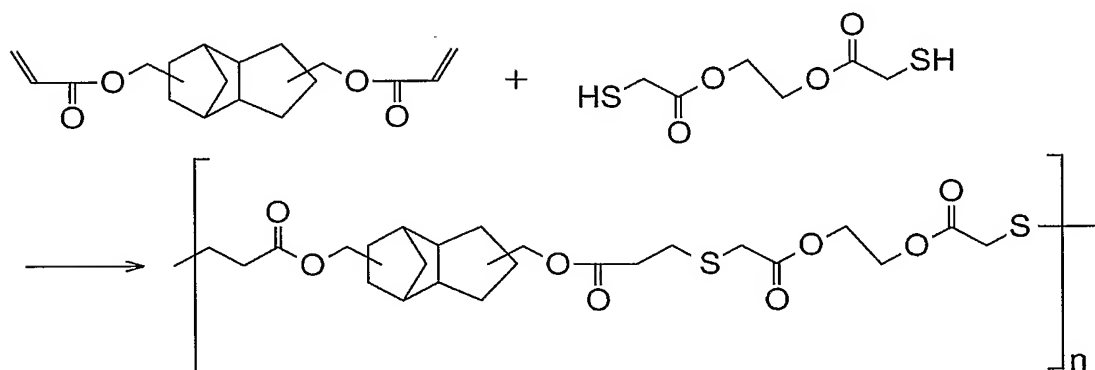


【0037】

(タイプ5b)

タイプ5bは、第1の反応性化合物が、1分子中に（メタ）アクリロイル基を2つ有する2官能化合物であり、第2の反応性化合物が、1分子中にメルカプト基を2つ有する2官能化合物であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で、以下に例示したような重付加反応が生じ、熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックが得られる。

【化17】



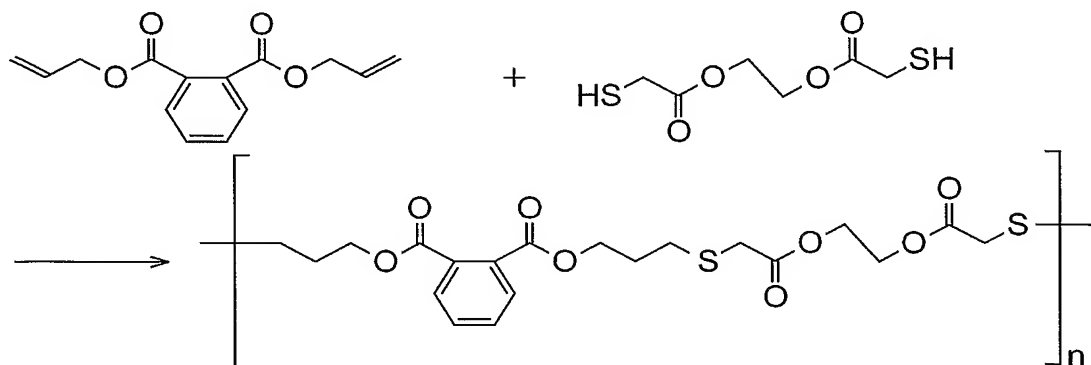
【0038】

(タイプ6)

タイプ6は、第1の反応性化合物がアリル基を2つ有する2官能化合物であり、第2の反応性化合物が、メルカプト基を2つ有する2官能化合物であり、重合

反応が重付加反応であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で、以下に例示したような重付加反応が生じ、熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックが得られる。

【化18】

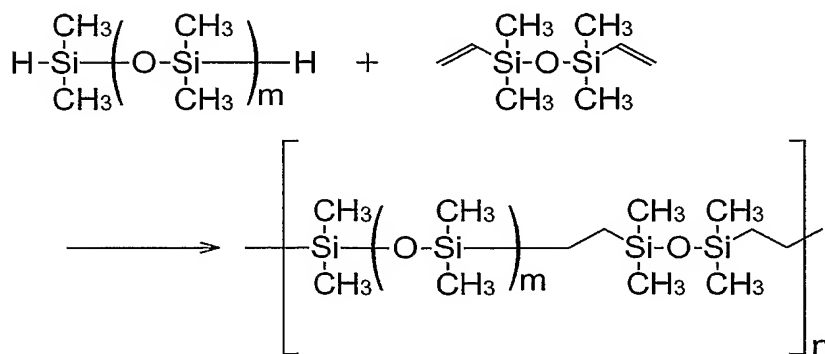


【0039】

(タイプ7)

タイプ7は、第1の反応性化合物が水素原子を2つ有するオルガノポリシロキサンであり、第2の反応性化合物が、ビニル基を2つ有するオルガノポリシロキサンであり、重合反応が重付加反応であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で、以下に例示したような重付加反応が生じ、熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックが得られる。

【化19】

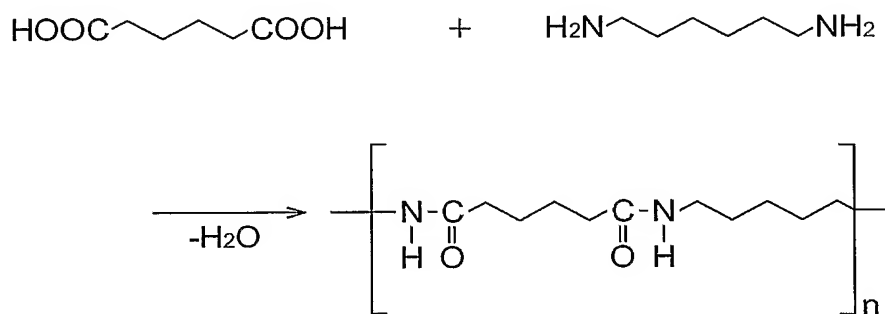


【0040】

(タイプ8)

タイプ8は、第1の反応性化合物がカルボキシル基を2つ有する2官能化合物であり、第2の反応性化合物が、第一級アミノ基を2つ有する2官能化合物であり、重合反応が重縮合反応であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で、以下に例示したような重縮合反応が生じ、熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックが得られる。

【化20】

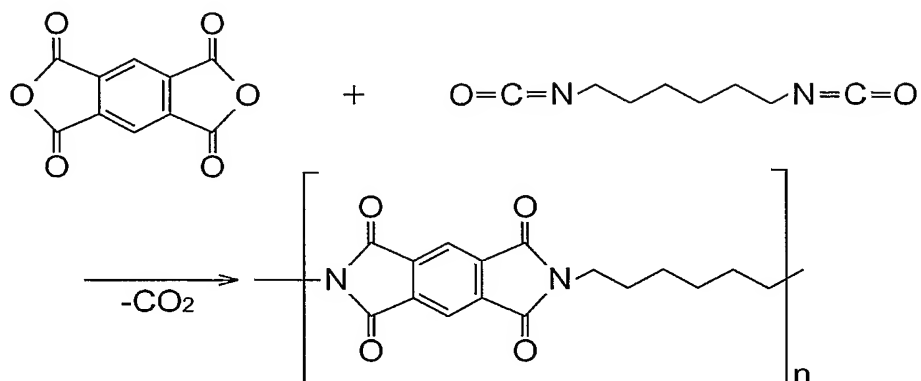


【0041】

(タイプ9)

タイプ9は、第1の反応性化合物がテトラカルボン酸二無水物であり、第2の反応性化合物がイソシアネート基を2つ有する2官能化合物であり、重合反応が重縮合反応であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で、以下に例示したような重縮合反応が生じ、熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックが得られる。

【化 21】



【0042】

(タイプ10)

タイプ10は、第1の反応性化合物が水酸基を2つ有する2官能化合物であり、第2の反応性化合物が、カルボキシル基、エステル基及びハロホルミル基からなる群より選ばれる基を2つ有する2官能化合物であり、重合反応は重縮合反応であるタイプである。

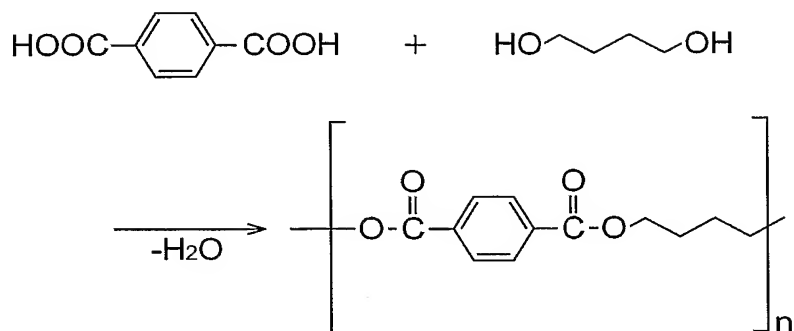
【0043】

かかるタイプとして好適なものは、以下のタイプ10a～タイプ10cが挙げられる。

(タイプ10a)

タイプ10aは、第1の反応性化合物が、1分子中に水酸基を2つ有する2官能化合物であり、第2の反応性化合物が、1分子中にカルボキシル基を2つ有する2官能化合物であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で、以下に例示したような重縮合反応が生じ、熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックが得られる。

【化 2 2】

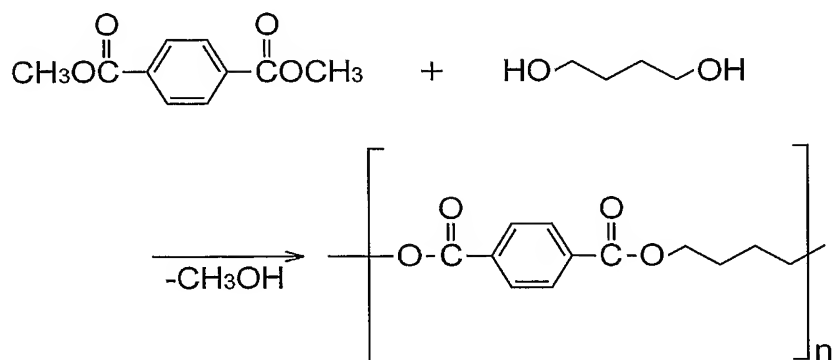


【0044】

(タイプ10b)

タイプ10bは、第1の反応性化合物が、1分子中に水酸基を2つ有する2官能化合物であり、第2の反応性化合物が、1分子中にエステル基を2つ有する2官能化合物であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で、以下に例示したような重縮合反応が生じ、熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックが得られる。

【化 2 3】



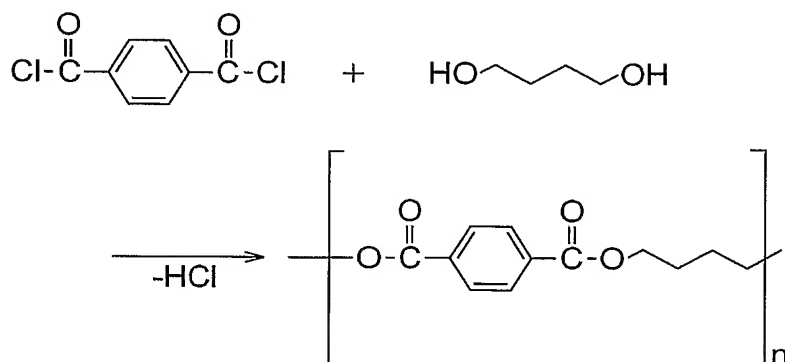
【0045】

(タイプ10c)

タイプ10は、第1の反応性化合物が、1分子中に水酸基を2つ有する2官能化合物であり、第2の反応性化合物が、1分子中にハロホルミル基を2つ有する

2 官能化合物であるタイプである。かかるタイプにおいては、反応工程で、以下に例示したような重縮合反応が生じ、熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックが得られる。

【化 2 4】



【0046】

熱可塑性を有する繊維強化されたプラスチックの製造方法において用いられる強化繊維は、フィラメントとしてのアスペクト比が100以上（更には1000以上）の強化繊維が好ましい。また、強化繊維編組物（強化繊維織物、強化繊維編物、強化繊維組物、強化繊維不織布等）を用いることもできる。上記値以上のアスペクト比の強化繊維や、強化繊維編組物を用いることにより、熱可塑性樹脂の補強度を向上させることができ、優れた機械的特性を発揮する繊維強化熱可塑性樹脂の製造が可能になる。

【0047】

強化繊維としては、例えば、炭素繊維、アラミド繊維等の有機繊維やガラス繊維等の無機繊維を用いることができるが、入手のしやすさ、安価なことからガラス繊維を用いることが好ましい。

【0048】

強化繊維として用いるガラス繊維のフィラメント径は3～23 μm程度あればよく、またガラス繊維のガラスの種類としては、特に強化繊維用としてよく用いられるEガラス、Sガラスばかりでなく、Cガラス、Aガラス等を用いることができ、特に制限はない。ガラス繊維フィラメントの断面は円形でも、楕円形、ま

ゆ型等の非円形形状であってもよい。

【0 0 4 9】

ガラス繊維の形態としては、ガラス繊維ミルドファイバー、ガラス繊維チョップドストランド等の短繊維、ガラス繊維ロービング、ガラス繊維ヤーン等の長繊維等を用いることができる。また、ガラス繊維織物、ガラス繊維組物、ガラス繊維編物、ガラス繊維不織布等のガラス繊維編組物及びガラス繊維チョップドストランドマットをも適用可能である。なお、ガラス繊維はシランカップリング剤等の表面処理剤で表面処理を行ったものでもよい。

【0 0 5 0】

ガラス繊維ロービングの切断物を用いるときは、ガラス繊維フィラメントが50～3000本程度集束したガラス繊維ストランドを円筒状の形状に巻き取ったものを、巻きほぐしながらストランドの繊維長が6mm～100mm（より好ましくは、13mm～50mm）に切断したのものであればよい。

【0 0 5 1】

ガラス繊維織物としては、5～500TEX（好ましくは22～135TEX）のガラス繊維束を経糸及び緯糸として用い、織り密度が、経方向で16～64本/25mm、緯方向で15～60本/25mmになるように織られたものであることが好ましい。

【0 0 5 2】

混合工程においては、上述したような未硬化の熱硬化性樹脂（好ましくは、第1の反応性化合物と第2の反応性化合物とからなる。）と強化繊維との混合体を作製する。使用する強化繊維が強化繊維編組物のような二次元形状を有していない場合は、混合体は未硬化の熱硬化性樹脂に短繊維状の強化繊維を添加して攪拌混合することにより得ることができる。一方、強化繊維が強化繊維編組物のような二次元形状を有している場合は、上記の方法の他、ガラス繊維編組物に対して未硬化の熱硬化性樹脂を塗布して含浸させる方法が採用可能である。

【0 0 5 3】

混合体は未硬化の熱硬化性樹脂と強化繊維を必須成分として含んでいればよく、任意添加成分として、有機溶剤、反応促進剤、カップリング剤、顔料、濡れ性

調整剤、消泡剤等を添加してもよい。

【0054】

混合体における未硬化の熱硬化性樹脂と強化繊維との比率は、強化繊維がガラス繊維である場合は、未硬化の熱硬化性樹脂 100 重量部に対して、ガラス繊維 10～75 重量部が好ましく、25～70 重量部がより好ましい。ガラス繊維の量が 10 重量部未満であると、得られた熱可塑性の繊維強化プラスチックの機械的強度が低すぎたり、75 重量部を超すと、ガラス繊維の周囲にプラスチックが不足し、空隙が生じる場合がある。

【0055】

なお、混合体に、有機溶剤、反応促進剤、カップリング剤、顔料、濡れ性調整剤、消泡剤を添加する場合は、未硬化の熱硬化性樹脂 100 重量部に対して、それぞれ、10～100 重量部、0.01～5 重量部、0.1～5 重量部、0.1～5 重量部、0.1～5 重量部、0.01～0.01 重量部が好ましい。

【0056】

反応工程においては、上述したような未硬化の熱硬化性樹脂のタイプにしたがって、重合反応を生じさせる。混合体が有機溶剤等の揮発成分を有している場合は、かかる揮発成分を除去した後に重合反応を生じさせることが好ましい。重合反応は、強化繊維及び任意添加成分の存在下で生じるために、生成する繊維強化された熱可塑性を有するプラスチックは、熱可塑性を有するプラスチック中に強化繊維及び任意添加成分が配されたものとなる。そして、高分子量化前の熱硬化性樹脂と強化繊維との混合体を重合するため、従来の高分子量の熱可塑性樹脂に強化繊維を添加する場合に比較して、熱可塑性を有するプラスチックと強化繊維との界面の密着性が良好となり、生成物の機械的特性（せん断強度、衝撃強度等）が優れるようになる。

【0057】

なお、混合工程で得られる混合体は、所望の形状の金型に注入して成形することができ、また、上記任意添加成分の添加等により粘度調製したものをスプレーアップ法やハンドレイアップ法等で積層し、成形することもできる。そして、かかる後に反応工程を実施することにより、成形物の作製が可能になる。この場合

において、高分子量化前の熱硬化性樹脂を含む混合体を用いているために、微細或いは複雑な形状の成形物を始めとして、種々の形状の成形物を容易且つ欠陥なく製造することが可能になる。

【0058】

反応工程において得られる熱可塑性プラスチックは、貯蔵弾性率 (P_a) が 300 K における貯蔵弾性率 (P_a) の $1/10$ になる軟化温度を 310~450 K の間に有しており、軟化温度以上の温度では貯蔵弾性率 (P_a) が 300 K における貯蔵弾性率 (P_a) の $1/100$ 以下になるものが好ましい。

【0059】

また、反応工程で得られる熱可塑性プラスチックは、450 K 以下の温度 (K) T_1 及び T_2 (但し $T_1 < T_2$) における貯蔵弾性率 (P_a) をそれぞれ E_1 及び E_2 としたときの $(E_1 - E_2) / (T_2 - T_1)$ の値が、 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{10}$ (P_a / K) であるものが好ましい。

【0060】

上記のような熱可塑性プラスチックを反応工程で形成させることにより、常温付近 (例えば、20℃~90℃) では、熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂とした繊維強化樹脂 (FRP) と同等の機械的特性を示しながら、高温 (例えば、100℃以上) では容易に液状化し、2次加工やリユース、リサイクルが可能な繊維強化された熱可塑性を有するプラスチックを得ることができる。なお、貯蔵弾性率 (P_a) とは、繊維強化熱可塑性プラスチックのマトリックス樹脂である熱可塑性プラスチックを板状に成形して、その成形物の粘弾性試験 (両持ち曲げモード、周波数 1 Hz にて測定) を行って得られる値である。

【0061】

【実施例】

以下、本発明の好適な実施例についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0062】

まず、以下の表 1 に示す使用原料を同表記載の重量部混合し、更に低粘度化のための溶剤としてメチルセロソルブを 31 重量部添加して、上記タイプ 1 a の混

合体を作製した（混合工程）。なお、得られた混合体は、混合体作製時及び室温に保管している状態では重合反応を生じなかった。

【0063】

【表1】

使用原料	化学種	重量部
EPICLON HP-4032	大日本インキ化学工業社製ナフタレン型エポキシ樹脂	100
BPA-M	三井化学社製ビスフェノール A	16.7
1,6DON	スガイ化学社製 1,6-ジヒドロキシナフタレン	45
ペイフェン PKHP-200	巴化学社製フェノキシ樹脂	50
TPP-K	北興化学社製テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート	0.5
ST86PA	東レ・ダウコーニング・シリコン社製消泡剤	0.01
メチルセロソルフ	メチルセロソルフ	90

【0064】

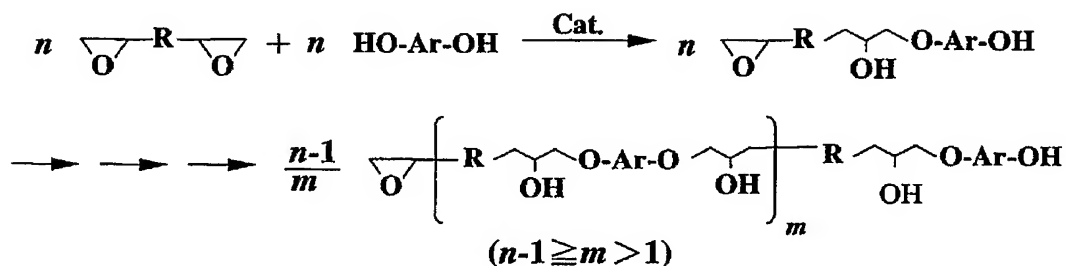
次いで、強化繊維であるガラス繊維織物（ガラスクロス、日東紡績社製WF 230N、厚さ：0.22mm、質量：203g/m²、シランカップリング剤処理品）を離型紙の上に置き、40℃に加熱した上記混合体を流して、ガラス繊維が完全にぬれるように、ゴムヘラにてなるべく薄くしごき含浸させた。そして、熱風乾燥炉にて100℃で約20分の乾燥を行い、混合体中のメチルセロソルフを揮発させ、反応性化合物（ナフタレン型エポキシ樹脂、ビスフェノールA及び1,6-ジヒドロキシナフタレン）が未反応の状態のプリプレグを得た。なお、混合体中には反応性化合物が含まれていたため、溶剤であるメチルセロソルフを揮発させた後も、混合体は上記加熱により低粘度化し、ガラス繊維が容易に含浸された。

【0065】

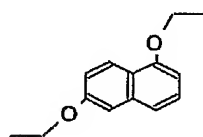
乾燥終了後、プリプレグを250mm×250mmにカットし、カットしたプリプレグを12枚重ねて、フィルムで包み、120℃に加熱した金型にて5分間の接触加熱を行い、その後、一度、プリプレグを金型から取り出し、ローラーにて空気の脱法作業を行った。そして、再度、プリプレグを金型にセットして金型温度を160℃に上げ、微速にてプレス圧力100kg/cm²にて1時間のプレス成形を行い重合反応を完了させ、繊維強化熱可塑性樹脂の成形品を得た。得

られた成形品の表面や断面には気泡等は観察されず、美しい面状態であった。なお、混合体は、150～160℃で1時間加熱させることにより重合反応を生じ、以下の化学式に示すように反応後は架橋構造を有さない直鎖状ポリマーとなった。

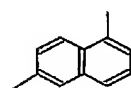
【化25】



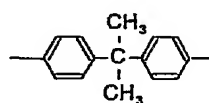
但し、Rは



Arは



または



【0066】

次に、得られた繊維強化された熱可塑性を有するプラスチック（以下「熱溶融FRP」という。）の成形品を用い、粘弾性特性、耐薬品性（10%硫酸浸漬試験による重量変化及び厚み寸法変化、並びに10%水酸化ナトリウム水溶液浸漬試験による重量変化及び厚み寸法変化）に関し、一般的な汎用FRP（フェノールノボラック型エポキシアクリート系ビニルエステル樹脂を母材としたFRP（以下、「RefFRP」という。）と比較した。試験方法は以下のとおりである。

【0067】

粘弾性試験：

測定モードとしては両持ち曲げを採用し、周波数は1Hz、測定温度は-40℃～160℃の範囲とした。そして、貯蔵弾性率及びtanδの温度変化を求め

た。

耐薬品性試験:

耐酸性試験溶液として10%硫酸、耐アルカリ性試験溶液として10%水酸化ナトリウム水溶液を採用し、試験温度は25℃、試験片サイズは25mm×25mm×2.8mmとした。そして、上記水溶液浸漬後の重量変化率と厚み寸法変化率を求めた。

【0068】

貯蔵弾性率の測定結果を図1に、 $\tan \delta$ の測定結果を図2に示す。貯蔵弾性率(E')については、ガラス転移温度(T_g 、 $\tan \delta$ ピークの温度)以下の温度域で、熱溶融FRPの方がRefFRPに比べて若干高い値を示し、 E' が急激に低下する温度(概ね T_g に相当する)はほぼ同等であった。

損失($\tan \delta$)の温度分散結果からは、RefFRPの場合、通常の熱硬化性樹脂が示すとおり、 T_g に達すると $\tan \delta$ が急激に増大し、 T_g 以上では元の低い値に復帰したのに対し、熱溶融FRPの場合、 T_g に達すると $\tan \delta$ が急激に増大するが、それ以上の高温になっても若干低下するものの元の $\tan \delta$ 値に復帰することなく高い値を維持した。これは、熱溶融FRPが母材の T_g 以上で粘性的性質が大きくなり、溶融(再液状化)していることを示している。

以上より、熱溶融FRPは常温付近(20~90℃)では、通常のFRPと同等の機械的特性を有しながらも、100℃以上の高温領域では、容易に液状化し、2次加工やリユース、リサイクルが可能となることが分かった。

【0069】

なお、図1から熱溶融FRP中の熱可塑性樹脂は、貯蔵弾性率(P_a)が300Kにおける貯蔵弾性率(P_a)の1/10になる軟化温度を310~450Kの間に有しており、上記軟化温度以上の温度では貯蔵弾性率(P_a)が300Kにおける貯蔵弾性率(P_a)の1/100以下となることが分かった。また、熱溶融FRP中の熱可塑性樹脂は、450K以下の温度 T_1 及び T_2 (但し $T_1 < T_2$)における貯蔵弾性率(P_a)をそれぞれ E_1 及び E_2 としたときの $(E_1 - E_2) / (T_2 - T_1)$ の値が、 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{10}$ (P_a / K)の範囲に入ることが分かった。

一方、図3及び4より、耐酸性試験において、熱溶融FRPはRefFRPに比べて重量、厚み寸法ともに変化が若干小さいが、ほぼ同等の耐酸性を有することが分かった。

【0070】

また、図5及び6より、耐アルカリ性試験において、RefFRPは浸漬開始から100時間までは重量増加するが、それ以降は重量減少が始まることがわかった。これはアルカリ存在下でのエステル結合の加水分解のために樹脂の分子量が減少し、浸漬液中に溶出したためであると考えられる。一方、熱溶融FRPでは、試験開始600時間を経過しても重量増加の傾向にあり、厚み寸法は浸漬後400時間くらいまでは増加するものの、その後一定となった。これは、熱溶融FRPの母材がフェノール硬化型エポキシ樹脂からなり、骨格中にエステル結合を有しておらず、アルカリ条件下でも加水分解が起らないためであると考えられる。

これらの結果より、熱溶融FRPは、耐酸性についてはビニルエステル系汎用FRPと同等の耐性を有し、耐アルカリ性についてはビニルエステル系汎用FRP以上の優れた耐性を発揮することが判明した。

【0071】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、微細或いは複雑な形状の成形物を含む種々の形状を有する成形物の製造に適用可能であり、熱可塑性プラスチックと強化繊維との界面におけるボイドの発生を十分なレベルまで抑制することが可能な、繊維強化された熱可塑性プラスチックの製造方法を提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例にかかる熱溶融FRPの貯蔵弾性率（ E' ）の温度変化を示す図である。

【図2】

実施例にかかる熱溶融FRPの $\tan \delta$ の温度変化を示す図である。

【図 3】

実施例にかかる熱溶融 F R P 及び比較対照である R e f F R P を 1 0 % 硫酸に浸漬したときの重量の経時変化を示す図である。

【図 4】

実施例にかかる熱溶融 F R P 及び比較対照である R e f F R P を 1 0 % 硫酸に浸漬したときの厚み寸法の経時変化を示す図である。

【図 5】

実施例にかかる熱溶融 F R P 及び比較対照である R e f F R P を 1 0 % 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬したときの重量の経時変化を示す図である。

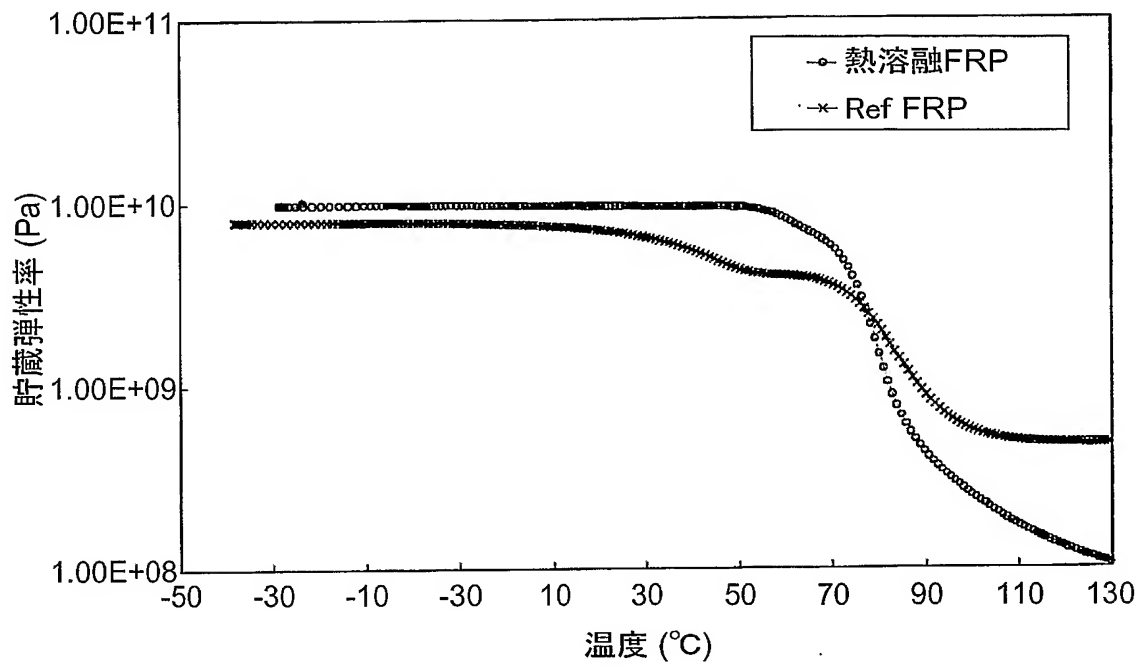
【図 6】

実施例にかかる熱溶融 F R P 及び比較対照である R e f F R P を 1 0 % 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬したときの厚み寸法の経時変化を示す図である。

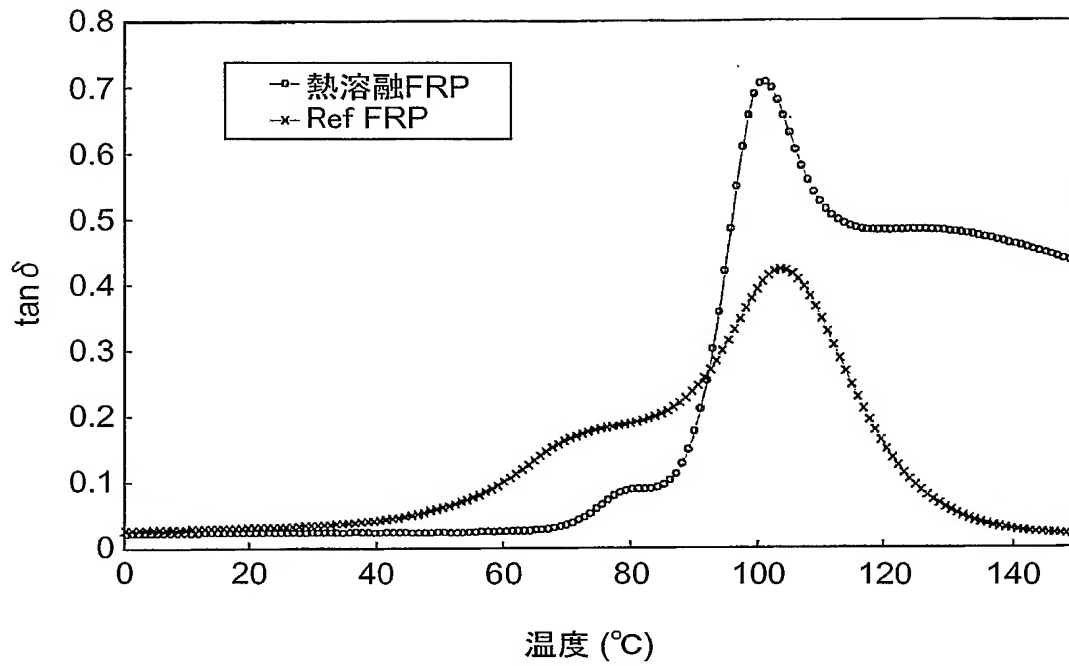
【書類名】

図面

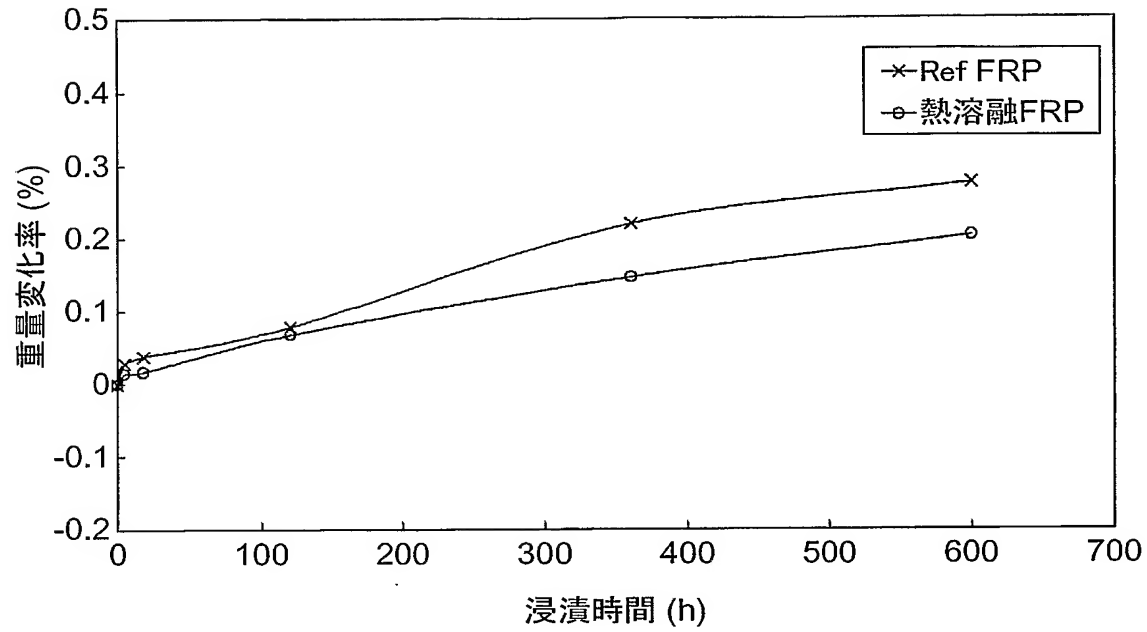
【図 1】



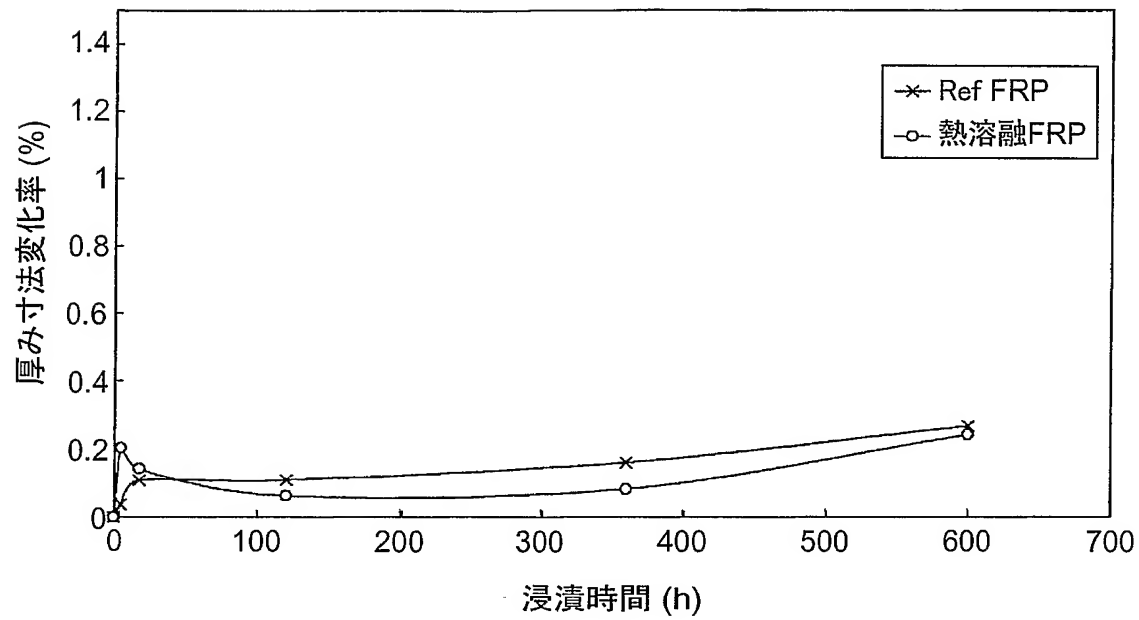
【図 2】



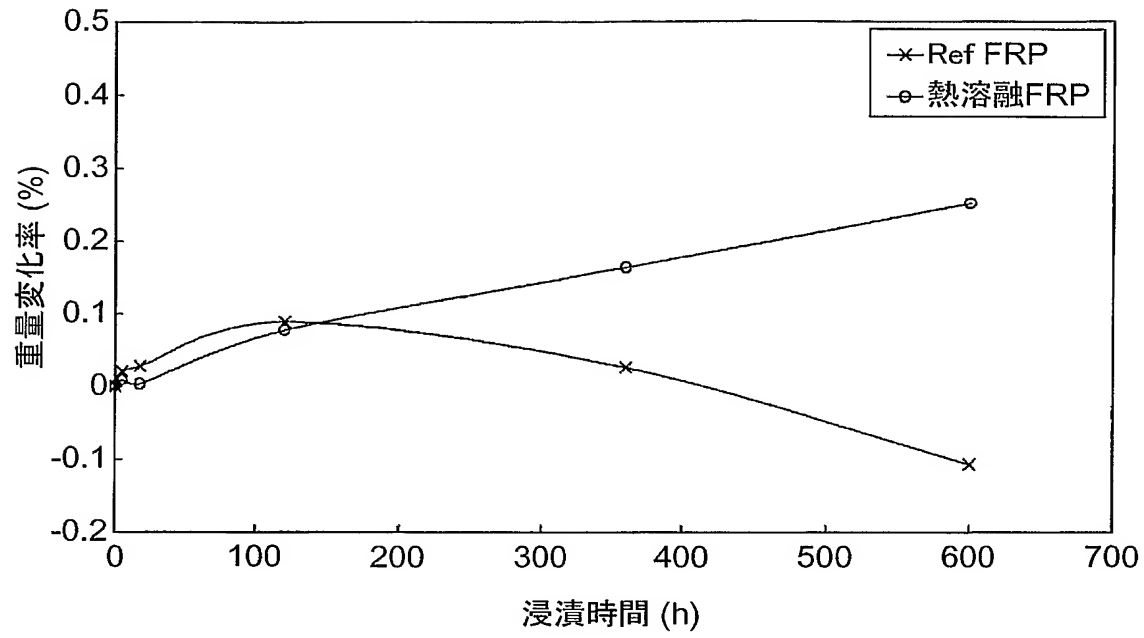
【図 3】



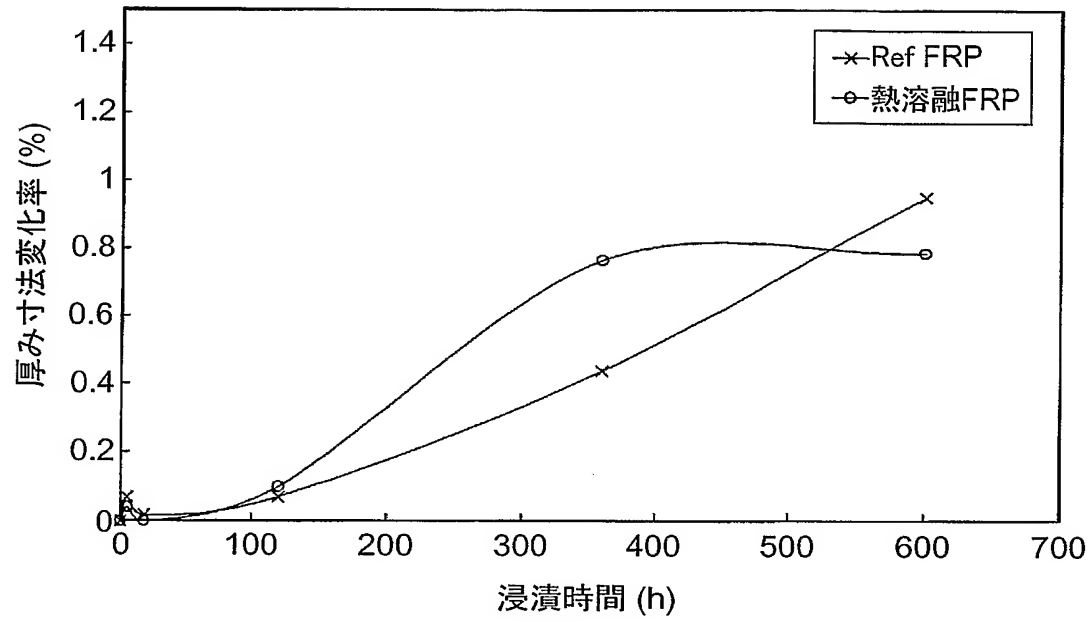
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 種々の成形物の製造に適用可能で、熱可塑性プラスチックと強化繊維との界面のボイドの発生を抑制できる、繊維強化された熱可塑性プラスチックの製造方法を提供する。

【解決手段】 繊維強化された熱可塑性プラスチックの製造方法であって、未硬化の熱硬化性樹脂と強化繊維とを混合して、混合体を得る混合工程と、前記混合体中で前記熱硬化性樹脂の重合反応を生じさせて、前記熱硬化性樹脂が高分子量化してなる熱可塑性プラスチックを形成させる反応工程と、を含むことを特徴とする方法。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書

【提出日】 平成15年 1月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

 【出願番号】 特願2002-381587

【補正をする者】

 【識別番号】 000003975

 【氏名又は名称】 日東紡績株式会社

【補正をする者】

 【識別番号】 000214250

 【氏名又は名称】 ナガセケムテックス株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100088155

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【手続補正 1】**【補正対象書類名】** 特許願**【補正対象項目名】** 発明者**【補正方法】** 変更**【補正の内容】****【発明者】****【住所又は居所】** 福島県郡山市名倉 3 2 - 1 レジデンス名倉 2 0 8 号**【氏名】** 平山 紀夫**【発明者】****【住所又は居所】** 兵庫県龍野市龍野町中井 2 3 6 番地 ナガセケムテックス株式会社 播磨第 2 工場内**【氏名】** 西田 裕文**【その他】** 今般、本件に関しまして、ナガセケムテックス株式会社の発明者である西田裕文の氏名を誤記してしまいました。つきましては、[氏名] につきまして補正致しますので、よろしくお願い申し上げます。**【プルーフの要否】** 要

特願 2 0 0 2 - 3 8 1 5 8 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 9 7 5]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

福島県福島市郷野目字東 1 番地

氏 名

日東紡績株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 8 1 5 8 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 1 4 2 5 0]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 5 月 3 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市西区新町 1 丁目 1 番 1 7 号

氏 名

ナガセケムテックス株式会社